

DOCKET NO.: 277917US0PCT

10/549287
JC17 Rec'd PCT/PTO 16 SEP 2005

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kentarou KANAE, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/16978

INTERNATIONAL FILING DATE: November 16, 2004

FOR: MOLDED ARTICLE OF THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION AND
PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that
the applicant claims as priority:


COUNTRY
Japan

APPLICATION NO
2003-386316

DAY/MONTH/YEAR
17 November 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the
International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/16978. Receipt of the certified
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

10/549287

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

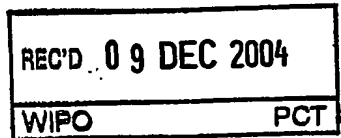
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年11月17日
Date of Application:

出願番号 特願2003-386316
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP 2003-386316]

出願人 JSR株式会社
Applicant(s):

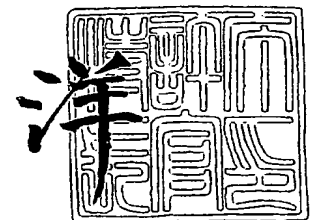


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 10667
【提出日】 平成15年11月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08J 7/00
C08J 9/04
C08L 23/04

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
【氏名】 鼎 健太郎

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
【氏名】 前田 稔

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
【氏名】 樋口 元治

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
【氏名】 神品 順二

【特許出願人】
【識別番号】 000004178
【氏名又は名称】 J S R株式会社

【代理人】
【識別番号】 100085224
【弁理士】
【氏名又は名称】 白井 重隆
【電話番号】 03-3580-5908

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009564
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

エチレン・ α -オレフィン系共重合体 (1) からなるマトリックス中において、結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) および共役ジエン系ブロック共重合体 (3) が 3 次元網目構造を形成している熱可塑性エラストマー組成物を主成分とする成形品を電子線照射して得られることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物成形品。

【請求項 2】

上記 (3) 共役ジエン系ブロック共重合体が、(a) 結晶性エチレン系重合体ブロックと、(b) エチレン・ α -オレフィン系共重合体に対する相溶性が結晶性ポリエチレン系樹脂に対する相溶性よりも高いブロックと、を有するものである請求項 1 記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品。

【請求項 3】

上記共役ジエン系ブロック共重合体 (3) が、結晶性エチレン系重合体ブロックを両末端に備えているものである請求項 1 または 2 記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品。

【請求項 4】

上記共役ジエン系ブロック共重合体 (3) が、その両末端ブロックが下記 A ブロックであり、中間ブロックが下記 B ブロックである共役ジエン系ブロック共重合体を水素添加して得られたものであり、該 A ブロックおよび該 B ブロックの合計を 100 質量%とした場合に、該 A ブロックが 5~90 質量%、該 B ブロックが 10~95 質量%であり、該共役ジエン系ブロック共重合体 (3) が水素添加前に含まれる全ての二重結合の少なくとも 80% が飽和され、数平均分子量が 5 万~70 万のものである請求項 1~3 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品。

A; 1, 2-ビニル結合含量が 25 モル%未満であるブタジエン重合体ブロック

B; 1, 2-ビニル結合含量が 25 モル%以上である、共役ジエン重合体ブロックおよび/またはビニル芳香族-共役ジエンランダム共重合体ブロック

【請求項 5】

上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体 (1)、上記結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) および上記共役ジエン系ブロック共重合体 (3) の合計を 100 質量%とした場合に、該エチレン・ α -オレフィン系共重合体 (1) が 10~94 質量%であり、該結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) が 5~80 質量%であり、該共役ジエン系ブロック共重合体 (3) が 1~80 質量%である請求項 1~4 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品。

【請求項 6】

上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体 (1) と、上記結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) および上記共役ジエン系ブロック共重合体 (3) との合計を 100 質量部とした場合に、200 質量部以下の軟化剤を含有する請求項 1~5 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品。

【請求項 7】

上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体 (1) と、上記結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) および上記共役ジエン系ブロック共重合体 (3) との合計を 100 質量部とした場合に、熱可塑性エラストマー組成物 (4) に、さらに架橋助剤を、0.1~10 質量部添加した請求項 1~6 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品。

【請求項 8】

電子線照射後のシクロヘキサン不溶分が 50~100 質量%である請求項 1~7 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品。

【請求項 9】

電子線照射量が、電子線加速電圧 (kV) と照射線量 (kGy) の積で 1,000~2,000,000 (kV·kGy) である請求項 1~8 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品。

【請求項 10】

チューブ、ホース、シート、フィルム、ベルト、およびこれらの発泡体からなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1～9いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品。

【請求項11】

回転しながら電子線照射して得られる請求項10記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品。

【請求項12】

請求項1～11のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品を加工して得られる加工品。

【請求項13】

エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)および共役ジエン系ブロック共重合体(3)を混合し、動的熱処理して熱可塑性エラストマー組成物を得、該熱可塑性エラストマー組成物を成形後、電子線照射することを特徴とする請求項1～11いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品の製造方法。

【請求項14】

成形が、発泡成形である請求項13記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品の製造方法。

。

【書類名】明細書

【発明の名称】熱可塑性エラストマー組成物成形品およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性エラストマー組成物を主成分とする成形品を電子照射して得られる熱可塑性エラストマー組成物成形品およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

エチレンとプロピレンなどの α -オレフィンとの共重合体とオレフィン樹脂から得られる動的架橋熱可塑性エラストマーは、柔軟性があり、ゴムの性質に優れているうえ、加硫工程が不要であるため、通常の熱可塑性樹脂の成形方法である射出成形、異形押出成形、カレンダー加工、ブロー成形等により成形品を得ることができる。そのため、近年、省エネルギー、省資源、リサイクルといった観点から自動車部品、工業用品、電気電子部品、建材等に加硫ゴムや塩化ビニル樹脂の代替材用途として需要が拡大している。しかしながら、製造プロセスが複雑であること、使用できる架橋剤が高価であることや、使用する架橋剤などによる汚染のために用途が限られるなど解決すべき課題を多く有する。

また、このような動的架橋熱可塑性エラストマー（例えば、特許文献1など）から得られる発泡体は、オレフィン樹脂部分のみ、発泡するため荒れた気泡構造となる。更に発泡体表面においてガス抜けが起こるため、外表面を平滑に保つことができず、外観に劣る。

【0003】

そこで、エチレン・ α -オレフィン系共重合体からなるマトリックス中において、結晶性ポリエチレン系樹脂および共役ジエン系ブロック共重合体が3次元網目構造を有したオレフィン系の非架橋熱可塑性エラストマーも開発されている（特許文献2）。このエラストマーは、通常の非架橋熱可塑性エラストマーと比較すれば圧縮による永久歪みが格段に改善されている。しかしながら、このようなオレフィン系の非架橋熱可塑性エラストマーでも、架橋構造を有さないため、圧縮による永久歪みが充分満足できるものではなかった。

また、このようなオレフィン系の非架橋熱可塑性エラストマーは、均一に発泡させることができるが、得られる発泡体は、架橋構造を有さないため圧縮による永久歪みが大きいという問題がある。

【0004】

【特許文献1】特開平6-73222号公報

【特許文献2】特開2001-341589号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の解決しようとする課題は、これまでの熱可塑性エラストマー組成物成形品に較べ、圧縮永久歪みおよび耐油性の改良された熱可塑性エラストマー組成物成形品を得ることにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、エチレン・ α -オレフィン系共重合体（1）からなるマトリックス中において、結晶性ポリエチレン系樹脂（2）および共役ジエン系ブロック共重合体（3）が3次元網目構造を形成している熱可塑性エラストマー組成物を主成分とする成形品を電子線照射して得られることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物成形品に関する。

第2に、上記（3）共役ジエン系ブロック共重合体が、（a）結晶性エチレン系重合体ブロックと、（b）エチレン・ α -オレフィン系共重合体に対する相溶性が結晶性ポリエチレン系樹脂に対する相溶性よりも高いブロックと、を有するものである上記の熱可塑性エラストマー組成物成形品、

第3に、上記共役ジエン系ブロック共重合体(3)が、結晶性エチレン系重合体ブロックを両末端に備えているものである上記の熱可塑性エラストマー組成物成形品、

第4に、上記共役ジエン系ブロック共重合体(3)が、その両末端ブロックが下記Aブロックであり、中間ブロックが下記Bブロックである共役ジエン系ブロック共重合体を水素添加して得られたものであり、該Aブロックおよび該Bブロックの合計を100質量%とした場合に、該Aブロックが5~90質量%、該Bブロックが10~95質量%であり、該共役ジエン系ブロック共重合体(3)が水素添加前に含まれる全ての二重結合の少なくとも80%が飽和され、数平均分子量が5万~70万のものである請求項1~3いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物成形品、

A; 1, 2-ビニル結合含量が25モル%未満であるブタジエン重合体ブロック

B; 1, 2-ビニル結合含量が25モル%以上である、共役ジエン重合体ブロックおよび/またはビニル芳香族-共役ジエンランダム共重合体ブロック

第5に、上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)、上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)および上記共役ジエン系ブロック共重合体(3)の合計を100質量%とした場合に、該エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)が10~94質量%であり、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)が5~80質量%であり、該ブロック共重合体(3)が1~80質量%である上記の熱可塑性エラストマー組成物成形品、

第6に、上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)と、上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)および上記ブロック共重合体(3)との合計を100質量部とした場合に、200質量部以下の鉱物油系軟化剤を含有する上記の熱可塑性エラストマー組成物成形品

第7に、上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)と、上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)および上記ブロック共重合体(3)との合計を100質量部とした場合に、熱可塑性エラストマー組成物(4)に、さらに架橋助剤を0.1~10質量部添加した上記の熱可塑性エラストマー組成物成形品、

第8に、電子線照射後のシクロヘキサン不溶分が50~100質量%である上記の熱可塑性エラストマー組成物成形品、

第9に、電子線照射量が、電子線加速電圧(kV)と照射線量(kGy)の積で100~2,000,000(kV·kGy)である上記の熱可塑性エラストマー組成物成形品

第10に、チューブ、ホース、シート、フィルム、ベルト、およびこれらの発泡体からなる群から選ばれた少なくとも1種である上記の熱可塑性エラストマー組成物成形品、

第11に、回転しながら電子線照射して得られる上記の熱可塑性エラストマー組成物成形品、

第12に上記の熱可塑性エラストマー組成物成形品を加工して得られる加工品、

第13にエチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)および共役ジエン系ブロック共重合体(3)を混合し、動的熱処理して熱可塑性エラストマー組成物を得、該熱可塑性エラストマー組成物を成形後、電子線照射する上記の熱可塑性エラストマー組成物成形品の製造方法、

第14に上記の方法において成形が発泡成形である熱可塑性エラストマー組成物成形品の製造方法に関するものである。

【発明の効果】

【0007】

本発明は、圧縮永久歪みが非常に小さく、耐油性、さらに耐傷性を持った熱可塑性エラストマー組成物成形品を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明の実施の形態について、詳述する。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物成形品において、電子線照射前の熱可塑性エラストマー組成物成形品

トマー組成物成形品（以下、照射前成形品ともいう）を構成する熱可塑性エラストマー組成物は、エチレン・ α -オレフィン系共重合体（１）、結晶性ポリエチレン系樹脂（２）、および共役ジエン系ブロック共重合体（３）を主成分として含有し、該エチレン・ α -オレフィン系共重合体（１）からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂（２）および共役ジエン系ブロック共重合体（３）が３次元網目構造を形成している。

【0009】

上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体（１）

上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体（１）（以下、単に「EAO系共重合体（１）」ともいう）は、エチレンと、エチレンを除く炭素数が３～１０の α -オレフィンを主成分とする共重合体である。このEAO系共重合体に含まれるエチレンと α -オレフィンの合計を１００モル％とした場合に、エチレン含有量は５０～９０モル％であることが好ましい。エチレン含有量が９０モル％を超えて含有されると柔軟性が不足し易く、一方、５０モル％未満であると機械的強度が不足し易く好ましくない。

【0010】

ここで、炭素数が３～１０の α -オレフィンとしては、プロピレン、１-ブテン、１-ペンテン、４-メチル-ペンテン-１、１-ヘキセン、１-ヘプテン、１-オクテン、１-デセンなどを挙げることができる。中でも、プロピレン、１-ブテン、１-ヘキセン、１-オクテンが好ましく、プロピレン、１-ブテンがさらに好ましい。これらの化合物は、１種単独で又は２種以上を組合わせて用いることができる。炭素数が１０以下の α -オレフィンをを用いると、この α -オレフィンとそれ以外の単量体との共重合性が良好となる。

【0011】

さらには、非共役ジエンが必要に応じてEAO系共重合体（１）中に、０～１０モル％含有されてもよい。

非共役ジエンの具体例としては、１，４-ヘキサジエン、１，６-ヘキサジエン、１，５-ヘキサジエンなどの直鎖の非環状ジエン、５-メチル-１，４-ヘキサジエン、３，７-ジメチル-１，６-オクタジエン、５，７-ジメチルオクター-１，６-ジエン、３，７-ジメチル-１，７-オクタジエン、７-メチルオクター-１，６-ジエン、ジヒドロミルセンなどの分岐連鎖の非環状ジエン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、ビシクロ〔２．２．１〕-ヘプター-２，５-ジエン、５-メチレン-２-ノルボルネン、５-エチリデン-２-ノルボルネン、５-プロペニル-２-ノルボルネン、５-イソプロピリデン-２-ノルボルネン、５-シクロヘキシリデン-２-ノルボルネン、５-ビニル-２-ノルボルネンなどの脂環式ジエンなどを挙げることができる。

これらの化合物は、１種単独で又は２種以上を組合わせて用いることができる。

また、上記の非共役ジエンのうち好ましいものとしては、１，４-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、５-エチリデン-２-ノルボルネンなどを挙げることができる。

【0012】

これらのEAO系共重合体（１）のムーニー粘度〔ML₁₊₄（１００℃）〕（以下、ムーニー粘度はローター形状Ｌ形、予熱時間１分、ローター作動時間４分、試験温度１００℃において測定した値である）は、１０～５００であることが好ましく、３０～４００であることがより好ましい。ムーニー粘度が１０未満であると機械的強度および弾性回復性が小さくなり易く、一方、５００を超えて大きいと結晶性ポリエチレン系樹脂（２）の分散性が低下し易く好ましくない。

【0013】

本発明に用いられるEAO系共重合体（１）は軟化剤が重合時に添加された油展ポリマーであってもよい。このようなEAO系共重合体（１）は、特願２０００-３８３３２０号に記載されている方法により製造することができる。

【0014】

上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)

上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)は、エチレンを主構成成分とし、このエチレン含有量は90~100モル%である。また、この結晶性ポリエチレン系樹脂(2)の結晶化度は、10%以上であることが好ましい。結晶化度が10%未満の場合、得られるウェザーストリップの機械的強度が劣る傾向にある。さらに、示差走査熱量計(DSC)による結晶の融解ピークが100℃以上であることが好ましい。融解ピークが100℃未満の場合、得られるウェザーストリップの耐熱性や圧縮永久歪みが劣る傾向にある。

【0015】

この結晶性ポリエチレン系樹脂(2)としては、ポリエチレン、エチレン含有量が90モル%以上であり、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1などの炭素数が3~6である α -オレフィンとの共重合体などを挙げることができる。なお、このうちポリエチレンは、高圧法および低圧法のいずれの方法により得られた樹脂であってもよい。これらは、2種以上が混合されていてもよい。

【0016】

共役ジエン系ブロック共重合体(3)

上記共役ジエン系ブロック共重合体(3)としては、(a)結晶性エチレン系重合体ブロックと、(b)エチレン・ α -オレフィン系共重合体に対する相溶性が結晶性ポリエチレン系樹脂に対する相溶性よりも高いブロックとを有するものが好ましい。

共役ジエン系ブロック共重合体(3)の共重合体が備える(a)結晶性エチレン系重合体ブロックとしては、エチレン含有量が50%以上である共重合体およびエチレンの単体重合体を挙げることができる。

また、共役ジエン系ブロック共重合体(3)は、両末端に結晶性エチレン系重合体ブロックを備えることが好ましい。このように両末端に備えることにより、特に、均一な3次元網目構造を得ることができる。なお、EAO系共重合体中に形成されるこの3次元網目構造は、通常、主に結晶性ポリエチレン系樹脂(2)と共役ジエン系ブロック共重合体(3)からなる。

【0017】

さらに、この共役ジエン系ブロック共重合体(3)は、その両末端ブロックが下記Aブロックであり、中間ブロックが下記Bブロックである共役ジエン系ブロック共重合体を水素添加して得られたものであり、該Aブロックおよび該Bブロックの合計を100質量%とした場合に、該Aブロックが5~90質量%、該Bブロックが10~95質量%であり、該共役ジエン系ブロック共重合体(3)が水素添加前に含まれる全ての二重結合の少なくとも80%が飽和され、数平均分子量が5万~70万のものであることが好ましい。

A; 1, 2-ビニル結合含量が25モル%未満であるブタジエン重合体ブロック

B; 1, 2-ビニル結合含量が25モル%以上である、共役ジエン重合体ブロックおよび/またはビニル芳香族-共役ジエンランダム共重合体ブロック

【0018】

上記の好ましい共役ジエン系ブロック共重合体(3)は、両末端にAブロックを備え、2つのAブロックの間にBブロックを備える共重合体(A-B-A型ブロック共重合体)である。すなわち、AブロックおよびBブロックの各ブロックは水素添加前のブロックである。共役ジエン系ブロック共重合体(3)中のAブロックおよびBブロックの合計を100質量%とした場合の各ブロックの含有量は、Aブロックが5~90質量% (より好ましくは10~80質量%) であることが好ましい。Aブロックが5質量%未満 (Bブロックが95質量%を超える) であると、マトリックスとなるEAO系共重合体(1)に対して相対的に十分な結晶性を呈し難く、3次元網目構造を形成し難くなる。一方、90質量% (Bブロックが10質量%未満) を超えると、過度に硬度が上昇し好ましくない。

【0019】

上記Aブロックは、ブタジエンを主成分(Aブロック全体の90質量%以上、好ましくは95質量%以上)とする1, 3-ブタジエン重合体ブロックである。また、Aブロック

の1, 2-ビニル基含量は25モル%未満(より好ましくは20モル%以下、さらに好ましくは15モル%以下)であることが好ましい。Aブロックの1, 2-ビニル基含量が25モル%以上であると、水素添加後の結晶の融点の降下が著しく、機械的強度が低下し易い。このAブロックの数平均分子量は、25,000~630,000(より好ましくは100,000~480,000)であることが好ましい。共役ジエン系ブロック共重合体(3)中においては、Aブロックは水素添加されて、低密度ポリエチレンに類似の構造を示す。

【0020】

上記Bブロックは、共役ジエン化合物を主成分(Bブロック全体の50質量%以上、好ましくは60質量%以上)とする共役ジエン重合体ブロックである。この共役ジエン化合物としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、クロロプレンなどが挙げられる。中でも、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエンを使用することが好ましく、1, 3-ブタジエンを使用することが特に好ましい。Bブロックは、これらの2種以上から構成されていてもよい。

【0021】

また、Bブロックの1, 2-ビニル基含量は、25モル%以上(より好ましくは25~95モル%、さらに好ましくは30~90モル%)であることが好ましい。25モル%未満では樹脂状の性状となり柔軟性が低下し易い。さらに、Bブロックに含有される1, 2-ビニル基含量は、Aブロックの1, 2-ビニル基含量を超える。1, 2-ビニル基含量がAブロックを下回ると、本発明に用いられる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性が低下し易い。このBブロックの数平均分子量は、5,000~665,000(より好ましくは20,000~540,000)であることが好ましい。

【0022】

さらに、Bブロック中にビニル芳香族重合体ブロックを含有する場合、ビニル芳香族重合体ブロックの含有量は、Bブロック全体を100質量%とした場合に、35質量%以下(より好ましくは30質量%以下、さらに好ましくは25質量%以下)であることが好ましい。ビニル芳香族重合体ブロックを含有させることによりガラス転移温度が上昇し、低温特性および柔軟性が低下し易い。このBブロックは、水素添加によりゴム状のエチレン・ブテン-1共重合体ブロックあるいはビニル芳香族化合物・エチレン・ブテン-1共重合体と類似の構造を示す重合体ブロックとなる。

【0023】

ビニル芳香族化合物としては、スチレン、tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、N, N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン等が挙げられる。この中で、スチレンが好ましい。

【0024】

また、水素添加後に得られる共役ジエン系ブロック共重合体(3)に含まれる二重結合は、水素添加前の全ての二重結合の少なくとも80%(より好ましくは90%、さらに好ましくは95~100%)が飽和されていることが好ましい。80%未満では熱安定性および耐久性が低下し易い。共役ジエン系ブロック共重合体(3)の数平均分子量は、50,000~700,000(より好ましくは100,000~600,000)であることが好ましい。50,000未満では耐熱性、強度、流動性および加工性が低下し易く、一方、700,000を超えると流動性、加工性および柔軟性が低下し易い。

【0025】

共役ジエン系ブロック共重合体(3)は、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素溶媒、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素溶媒、又はベンゼン、キシレン、トルエン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒等の不活性有機溶媒中、ビニル芳香族化合物と

共役ジエン化合物、又はビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とこれらと共重合可能な他の単量体を、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としてリビングアニオン重合することにより得ることができ、このブロック共重合体（以下「水添前重合体」ともいう）を水素添加することにより、本発明の水添ジエン系共重合体を容易に得ることができる

【0026】

重合開始剤である有機アルカリ金属化合物としては、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物等が挙げられ、特にn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム等の有機リチウム化合物が好ましい。

有機アルカリ金属化合物の使用量については特に限定はなく、必要に応じて種々の量を使用できるが、通常はモノマー100質量%あたり0.02~15質量%の量で、好ましくは0.03~5質量%の量で用いられる。

【0027】

また、重合温度は、一般に-10~150℃、好ましくは0~120℃である。更に、重合系の雰囲気は窒素ガス等の不活性ガスをもって置換することが望ましい。重合圧力は、上記重合範囲でモノマー及び溶媒を液相に維持するに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定されるものではない。

【0028】

また、ビニル芳香族化合物及び共役ジエン化合物を含有する共重合ブロックを重合する過程において、それら化合物の単量体を重合系に投入する方法としては特に限定されず、一括、連続的、間欠的、又はこれらを組み合わせた方法が挙げられる。更には、ビニル芳香族化合物及び共役ジエン化合物を含有する共重合ブロックを重合させるときの、その他の共重合成分の添加量、極性物質の添加量、重合容器の個数と種類等、及び上記単量体の投入方法は、得られる水添ジエン系共重合体、その組成物、該組成物の成形体等の物性が好ましくなるよう選ばばよい。

【0029】

本発明の水添前重合体は、上記の方法でブロック共重合体を得た後、カップリング剤を使用して共重合体分子鎖がカップリング残基を介した共重合体であってもよい。

【0030】

使用されるカップリング剤として、例えばジビニルベンゼン、1,2,4-トリビニルベンゼン、エポキシ化1,2-ポリブタジエン、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、ベンゼン-1,2,4-トリイソシアナート、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジオクチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、テレフタル酸ジエチル、炭酸ジエチル、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,4-ビス(トリクロロメチル)ベンゼン、トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、テトラクロロシラン、(ジクロロメチル)トリクロロシラン、ヘキサクロロジシラン、テトラエトキシシラン、テトラクロロスズ、1,3-ジクロロ-2-ブチロパノンなどが挙げられる。この中で、ジビニルベンゼン、エポキシ化1,2-ポリブタジエン、トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、テトラクロロシランが好ましい。

【0031】

本発明の水添ジエン系共重合体は、上記のようにして得られたブロック共重合体を部分的又は選択的に水添して得られるものである。この水添の方法、反応条件については特に限定はなく、通常は、20~150℃、0.1~10MPaの水素加圧下、水添触媒の存在下で行われる。

【0032】

この場合、水添率は、水添触媒の量、水添反応時の水素圧力、又は反応時間等を変えることにより任意に選定することができる。水添触媒として通常は、元素周期表Ib、IVb、Vb、VIb、VIIb、VIII族金属のいずれかを含む化合物、例えば、Ti、V、Co、Ni、Zr、Ru、Rh、Pd、Hf、Re、Pt原子を含む化合物を用いることができる。具体的には、例えば、Ti、Zr、Hf、Co、Ni、Pd、Pt、Ru、Rh、Re等のメタロセン系化合物、Pd、Ni、Pt、Rh、Ru等の金属をカーボ

ン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等の担体に担持させた担持型不均一系触媒、Ni、Co等の金属元素の有機塩又はアセチルアセトン塩と有機アルミニウム等の還元剤とを組み合わせた均一系チーグラー型触媒、Ru、Rh等の有機金属化合物又は錯体、及び水素を吸蔵させたフラーレンやカーボンナノチューブ等が挙げられる。この中で、Ti、Zr、Hf、Co、Niのいずれかを含むメタロセン化合物は、不活性有機溶媒中、均一系で水添反応できる点で好ましい。更に、Ti、Zr、Hfのいずれかを含むメタロセン化合物が好ましい。特にチタノセン化合物とアルキルリチウムとを反応させた水添触媒は安価で工業的に特に有用な触媒であるので好ましい。なお、上記水添触媒は1種のみ用いてもよく、又は2種以上を併用することもできる。水添後は、必要に応じて触媒の残渣を除去し、又はフェノール系又はアミン系の老化防止剤を添加し、その後、水添ジエン系共重合体溶液から本発明の水添ジエン系共重合体を単離する。水添ジエン系共重合体の単離は、例えば、水添ジエン系共重合体溶液にアセトン又はアルコール等を加えて沈殿させる方法、水添ジエン系共重合体溶液を熱湯中に攪拌下投入し、溶媒を蒸留除去する方法等により行うことができる。

【0033】

なお、共役ジエン系ブロック共重合体(3)の水素添加前の共役ジエン系ブロック共重合体は、複数のA-B-A型のブロック共重合体がカップリング剤残基を介して連結されて含有されてもよい。すなわち、 $[A-B-A-X]_n - (A-B-A)$ [ただし、nは2~4の整数、Xはカップリング剤残基を示す]であってもよい。さらに、水素添加前のブロック共重合体は、カップリング剤残基が、AブロックおよびBブロックに対して分子量が十分に小さく、共役ジエン系ブロック共重合体(3)の結晶性に影響しない範囲であれば $[A-B-X]_n - (B-A)$ [ただし、nは2~4の整数、Xはカップリング剤残基を示す]であってもよい。すなわち、相対的に小さなカップリング剤残基を略して記載した場合に、 $[A-B]_n - A$ であってもよい。

【0034】

また、共役ジエン系ブロック共重合体(3)は、官能基で変性された変性ブロック重合体であってもよい。この官能基としては、カルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、エポキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、イソシアネート基、スルホニル基およびスルホネート基の群から選ばれる少なくとも1種を使用することができる。

変性方法は、公知の方法を使用することができる。

この変性ブロック重合体中の官能基の含有量は、ブロック重合体を構成する構成単位全量を100モル%とした場合に、0.01~10モル% (より好ましくは0.1~8モル%)、さらに好ましくは0.15~5モル%)であることが好ましい。

官能基を導入するために使用できる好ましい単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、メタクリル酸ジメチルアミノエチルなどを挙げることができる。

【0035】

本発明において、熱可塑性エラストマー組成物は、上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)、および共役ジエン系ブロック共重合体(3)を主成分として含有し、該エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)からなるマトリックス中において、該結晶性ポリエチレン系樹脂(2)および共役ジエン系ブロック共重合体(3)が3次元網目構造を形成している。

上記共役ジエン系ブロック共重合体(3)は、EAO系共重合体(1)と結晶性ポリオレフィン系樹脂(2)を繋ぐことができるため、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)および共役ジエン系ブロック共重合体(3)がEAO系共重合体(1)中において3次元網目構造を形成できると考えられる。

【0036】

熱可塑性エラストマー組成物

本発明の成形品を製造するために用いられる熱可塑性エラストマー組成物において、EAO系共重合体(1)、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)および共役ジエン系ブロック共重合体(3)の各含有割合は、これら3成分の合計を100質量%とした場合に、EAO系共重合体(1)が10~94質量%(好ましくは20~94質量%、さらに好ましくは25~94質量%、より好ましくは40~90質量%、特に好ましくは50~94質量%)であり、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)が5~80質量%(好ましくは5~50質量%、さらに好ましくは5~30質量%)であり、共役ジエン系ブロック共重合体(3)が1~80質量%(より好ましくは2~50質量%、特に好ましくは3~30質量%)であることが好ましい。

【0037】

EAO系共重合体(1)の含有量が10質量%未満であると、十分な弾性回復力を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難く、一方、94質量%を超えると十分な成形加工性を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難い。

また、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)の含有量が5質量%未満であると、十分な弾性回復力を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難く、一方、80質量%を超えると十分な弾性を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難い。

さらに、共役ジエン系ブロック共重合体(3)の含有量が1質量%未満であると、十分な弾性回復力を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難く、一方、80質量%を超えると十分な成形加工性を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られ難い。

【0038】

また、これら3成分の合計を100質量%とした場合に、EAO系共重合体(1)は40~94質量%(より好ましくは50~94質量%)であり、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)および共役ジエン系ブロック共重合体(3)の合計が6~60質量%であり(より好ましくは6~50質量%)、かつ結晶性ポリエチレン系樹脂(2)および共役ジエン系ブロック共重合体(3)の合計を100質量%とした場合に、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)が20~80質量%(より好ましくは30~70質量%)である場合に特に安定して3次元網目構造を得ることができる。

【0039】

なお、本発明の成形品を製造するために用いられる熱可塑性エラストマー組成物には、結晶性および/または非晶性 α -オレフィン系重合体を併用することができる。これにより、得られる成形品の表面をより平滑にすることができる。この α -オレフィン系重合体としては、炭素数3以上の α -オレフィンを主成分とするものが好ましく、例えば、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリヘキセン-1、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体などを挙げることができる。これらは2種以上を混合して用いることができる。

【0040】

ただし、この α -オレフィン系重合体の混合割合は、EAO系共重合体(1)、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)、共役ジエン系ブロック共重合体(3)および α -オレフィン系重合体の合計量を100質量%とした場合に、10質量%以下、さらに好ましくは5質量%未満(特に好ましくは4質量%以下)とすることが好ましい。10質量%以下とすることにより、特に安定した3次元網目構造を得ことができ、これを成形し電子線照射して得られる成形品の圧縮永久歪みを小さくすることができる。

【0041】

本発明に用いられる熱可塑性エラストマーには、軟化剤を含有させることができる。例えば、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系の鉱物油系炭化水素、及び、ポリブテン系、ポリブタジエン系などの低分子量等の炭化水素などが挙げられるが、中でも、鉱物油系炭化水素が好ましく、又、重量平均分子量で300~2,000、特に500~1,500の分子量を有するものが好ましい。鉱物油系炭化水素からなるゴム用軟化剤は、一般に、芳香族環、ナフテン環、及びパラフィン鎖の三者の混合物であって、パラフィン鎖の炭素数が全炭素数中の50%以上を占めるものがパラフィン系オイル、ナフテン環の炭素数

が全炭素数中の30~45%のものがナフテン系オイル、芳香族環の炭素数が全炭素数中の30%以上のものが芳香族系オイルと、それぞれ分類されているが、本発明においては、パラフィン系のものが好ましく、特に水添パラフィン系のものが好ましい。また、鉱物油系炭化水素は、40℃の動粘度が20~800cSt、特に50~600cStであるもの、流動点が-40~0℃、特に-30~0℃であるものが好ましい。

含有量は、EAO系共重合体(1)と、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)および共役ジエン系ブロック共重合体(3)の合計を100質量部とした場合に、好ましくは200質量部以下(より好ましくは100質量部以下、さらに好ましくは50質量部以下)である。

。軟化剤を含有させることにより、加工性および柔軟性を向上させることができる。この添加方法および添加する工程は、限定されない。

【0042】

熱可塑性エラストマー組成物の調製方法

熱可塑性エラストマー組成物の調製方法は、EAO系共重合体(1)、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)、共役ジエン系ブロック共重合体(3)、および必要に応じて用いられるその他の成分とを良好に分散することができれば、特に限定されず、動的に熱処理することを得られる。

【0043】

上記「動的に熱処理する」とは、剪断力を加えることおよび加熱することの両方を行うことをいう。この動的熱処理は、例えば、熔融混練装置を用いて行うことができる。このうち、混練を行うことのできる装置としては、例えば、開放型のミキシングロール、非開放型のバンバリーミキサー、一軸押出機、二軸押出機、ニーダーなどの装置を挙げることができる。これらのうち、経済性、処理効率などの観点から、一軸押出機および/または二軸押出機を用いることが好ましい。この混練装置で行う処理は、バッチ式でも連続式であつてもよい。

【0044】

上記連続式押出機としては、上記熱可塑性エラストマー組成物を熔融混練することができるならば特に限定されず、例えば、一軸押出機、二軸押出機、二軸ローター型押出機などが挙げられ、これらのうち、二軸押出機が好ましく用いられる。

なかでも、L/D(スクリュー有効長さLと外径Dとの比)が30以上、より好ましくは36~60の二軸押出機が好ましく用いられる。

二軸押出機としては、例えば、2本のスクリューが噛み合うもの、噛み合わないものなど任意の二軸押出機を使用することができるが、2本のスクリューの回転方向が同一方向でスクリューが噛み合うものがより好ましい。このような二軸押出機としては、池貝社製GT・PCM、神戸製鋼所社製KTX・LCM・NCM、日本製鋼所社製TEX・CIM・CMP、東芝機械社製TEM、ワーナー社製ZSK(いずれも商標)などが挙げられる。

【0045】

上記動的熱処理における処理温度は、120~350℃、好ましくは150~290℃であり、処理時間は、20秒間~320分間、好ましくは30秒間~25分間である。また、混合物に加える剪断力は、ずり速度で10~20,000/sec、好ましくは100~10,000/secである。

【0046】

この熱可塑性エラストマー組成物には、最終的に得られる本発明の成形品の機械的強度、柔軟性および成形性を阻害しない程度の量の下記に示す熱可塑性樹脂およびゴムから選ばれた高分子化合物や各種添加剤を含有させることができる。

かかる高分子化合物としては、特定の官能基含有共重合体以外のものであれば、特に限定されず種々のものを用いることができ、その具体例としては、アイオノマー、アミノアクリルアミド重合体、ポリエチレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン、エチレン-塩化ビニル重合体、エチレン-ビニルアルコール重合体、エチレン

ン重合体が好ましい。これらの高分子化合物は、一種単独でまたは二種以上組み合わせて用いることができる。

【 0 0 4 7 】

【0048】

照射前成形品の成形
本発明の熱可塑性エラストマー組成物成形品を得るには、まず、上記のようにして得ら

れた組成物を用い、照射前成形品を作製する。

成形方法としては、特に限定されず、例えば押出成形法、カレンダー成形法、溶剤キャスト法、射出成形法、真空成形法、パウダースラッシュ成形法および加熱プレス法を好適に利用することができる。

また、上記の、熱可塑性エラストマー組成物を構成する(1)成分、(2)成分、(3)成分および必要に応じて用いられるその他の成分を適宜の条件下に混合する、熱可塑性エラストマー組成物の調製の工程と、成形工程とを単一の工程で行なうことによって製造することもできる。

成形品形態は、チューブ、ホース、シート、フィルム、およびベルト、立体の型物どのような形態でもよく、また、中実体であっても、発泡体であってもよい。また、これらを組み合わせた形態であってもよい。また、連続で成形してもバッチで成形してもよい。

【0049】

発泡体とする場合は、特に限定されないが、以下のように行うことができる。

熱可塑性エラストマー組成物の発泡

本発明の成形品の素材としての発泡体は、熱可塑性エラストマー組成物に発泡倍率が、通常、1.2~20、好ましくは1.4~10となるように発泡剤を配合し、その後、発泡させることにより得ることができる。この際、発泡・成形と同時に発泡体からなる成形品を得ることができる。

【0050】

上記発泡剤としては、熱分解型発泡剤、揮発型発泡剤、中空粒子型発泡剤、および超臨界流体などを挙げることができる。この発泡剤は、製造法により選択することができる。これら発泡剤は、1種単独あるいは2種以上を混合して使用してもよい。

【0051】

熱分解型発泡剤としては、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ジニトロソテレフタルアミドなどのニトロソ系発泡剤；アゾジカルボンアミド、アゾジカルボン酸バリウム、バリウムアゾジカルボキシレートなどのアゾ系発泡剤；p, p'-オキシビスベンゼンスルホンヒドラジド、4, 4'-オキシビス(ベンゼンスルホンヒドラジド)、p-トルエンスルホンリルセミカルバジドなどのスルホンヒドラジド系発泡剤；トリヒドラジノトリアジンなどのトリアジン系発泡剤；5-フェニルテトラゾール、アゾビステトラゾールジグアニジン、アゾビステトラゾールアミノグアニジンなどのテトラゾール系発泡剤；炭酸水素ナトリウムなどの無機系発泡剤が挙げられる。

これらの発泡剤は、2種以上を混合して用いてもよい。

これら熱分解型発泡剤の添加量は、発泡剤の種類に応じて発泡倍率が上記範囲となるように選択すればよいが、熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対して0.1~100質量部とすることが好ましい。

【0052】

さらに、揮発型発泡剤としては、例えば、プロパン、ブタンおよびペンタンなどの脂肪族炭化水素類；シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類；クロロジフルオロメタン、ジフルオロメタン、トリフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロメタン、ジクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、クロロメタン、クロロエタン、ジクロロトリフルオロエタン、ジクロロフルオロエタン、クロロジフルオロエタン、ジクロロペンタフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、トリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、トリクロロフルオロエタン、テトラクロロジフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、パーフルオロシクロブタンなどのハロゲン化炭化水素類；二酸化炭素、窒素、空気などの無機ガス；水などを挙げることができる。

これらの発泡剤は、2種以上を混合して用いてもよい。

これら揮発型発泡剤の添加量は、その種類に応じて発泡倍率が上記範囲となるように選択すればよいが、熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対して0.1~100質量

部とすることが好ましい。

【0053】

また、超臨界流体を用いて発泡体を成形することもできる。超臨界流体としては、例えば、窒素、二酸化炭素を挙げることができる。これらの超臨界流体は、2種以上を混合して用いてもよい。これら超臨界流体を用い発泡させる時のガス注入量は、その超臨界流体の種類に応じて異なり、発泡倍率が上記範囲となるように選択すればよい。

【0054】

また、中空粒子型発泡剤とは、膨張剤を内包し、熱可塑性樹脂を外殻成分とする熱可塑性樹脂熱膨張性微小球である。この中空粒子型発泡剤を構成する膨張剤としては、上記揮発型発泡剤と同様なものを挙げることができる。熱膨張性微小球に占める膨張剤の割合は5～30質量部が好ましい。

一方、熱可塑性樹脂としては、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリレート、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、スチレン系モノマー、酢酸ビニル、ブタジエン、クロロプレン、ビニルピリジンなどからなるホモポリマーまたはコポリマーなどの熱可塑性樹脂を挙げることができる。この熱可塑性樹脂は、ジビニルベンゼン、エチレングリコール(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、トリアリルホルマール、トリアリルイソシアヌレートなどの架橋剤で架橋または架橋可能にされてもよい。この中空粒子型発泡剤(未膨張の微小球状態)の質量平均粒子径は、通常は1～100 μ mであることが好ましい。

これら中空粒子型発泡剤の添加量は、その種類に応じて発泡倍率が上記範囲となるように選択すればよいが、熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対して0.1～100質量部とすることが好ましい。

【0055】

これらの発泡剤(熱分解型発泡剤、揮発型発泡剤、中空粒子型発泡剤および超臨界流体)においては生成される気泡径を調整するために、必要に応じて重炭酸ソーダ、クエン酸またはタルクなどの発泡核剤を併用してもよい。

この発泡核剤は、通常、熱可塑性エラストマー組成物100質量部に対して、0.01～10質量部とすることが好ましい。

【0056】

上記した熱可塑性エラストマー組成物から得られる発泡体は、化学架橋によらない3次元網目構造を有し、弾性回復性および柔軟性に優れ、均一に発泡しており、独立気泡性が高く、発泡気泡の形状および大きさが均一であり、かつ表面外観に優れており、電子線照射して得られる本発明の成形品の素材として好適である。

【0057】

照射前の発泡体成形品の成形

また、発泡剤の添加方法および発泡体の成形方法(すなわち、照射前の発泡体成形品の製造方法)などは特に限定されない。例えば、以下の方法を挙げることができる。

(1) 熱可塑性エラストマー組成物と発泡剤を溶融押出機内で溶融混練りした後、押し出す方法。

(2) 熱可塑性エラストマー組成物にドライブレンドにより発泡剤を添加して、溶融押出機により押し出す方法。

(3) 溶融押出機中において溶融状態の熱可塑性エラストマー組成物に発泡剤を圧入した後、押し出す方法。

(4) 熱可塑性エラストマー組成物に発泡剤を添加した後、射出成形する方法。

(5) 熱可塑性エラストマー組成物と発泡剤とを溶融押出機内で溶融混練りした後、射出成形する方法。

(6) 熱可塑性エラストマー組成物と発泡剤を溶融押出機で溶融混練りした後、プレス用金型に入れ、加熱プレス成形する方法。

(7) 可塑性エラストマー組成物と発泡剤とをバッチ式混練機で熔融混練りした後、カレンダー成形した後加熱する方法。

なかでも、(1)～(3)の押出成形法が好ましい。

【0058】

押出成形法により照射前の発泡体成形品を製造する場合、発泡倍率、熱可塑性エラストマーの成分の種類と量、発泡剤の種類と量などにより、最適の温度、滞留時間が適宜決定されるが、通常、140～280℃の温度で15秒～5分の滞留時間である。

【0059】

電子線照射

本発明の成形品は、前記照射前成形品に電子線を照射して得られる。本発明に用いられる熱可塑性エラストマー組成物は、化学架橋によらない3次元網目構造を有し、弾性回復性および柔軟性に優れているが、これに電子線を照射すると、熱可塑性エラストマー組成物中の非共役ジエン、エチレン成分のラジカル反応により三次元架橋構造となり、さらに弾性回復性が増す。

また、本発明では、電子線照射により架橋を行うので、架橋剤による汚染がない。

電子線は、合成樹脂に対して透過性があり、その透過の程度は、合成樹脂の厚みと、電子線の運動エネルギーに依存する。

その照射厚みに従って厚み方向に均一に透過可能に電子線のエネルギーを調節すると、厚み方向で架橋度を均一にした成形品とすることができる。

【0060】

電子線加速電圧は、上記の成形品に対して、好ましくは100～2,000kV、さらに好ましくは200～1,000kVとするが、100kVより小さいと、表層部で捕獲吸収される電子の割合が相対的に多くなって、成形品を透過する電子線が少なくなり、表層部に比して内部の架橋が遅れて、架橋度に差が生じるので、好ましくない。一方、2,000kVより大きいと、分子切断による機械的強度低下が生じるため好ましくない。

【0061】

また、この際の電子線の照射量は、好ましくは10～1,000kGy (Gy:グレイ、J/kg)、さらに好ましくは100～800kGyの範囲で照射して架橋硬化させる。10kGyより少ないと、架橋度が小さく、一方、1,000kGyを超えると、分子切断による機械的強度低下が生じるため好ましくない。

【0062】

電子線照射による架橋効果は、電子線加速電圧と照射量の積で表すことができ、本発明においては、電子線加速電圧(kV)と照射線量(kGy)の積を、好ましくは1,000～2,000,000(kV・kGy)、さらに好ましくは10,000～500,000(kV・kGy)とする。1,000(kV・kGy)より小さいと、表層部で捕獲吸収される電子の割合が相対的に多くなって、成形品を透過する電子線が少なくなり、表層部に比して内部の架橋が遅れて、架橋度に差が生じるので、好ましくない。一方、2,000,000(kV・kGy)より大きいと、分子切断による機械的強度低下が生じるため好ましくない。

【0063】

電子線架橋だけでもゴム弾性改良が得られるが、さらにゴム弾性を高めるために、本発明の成形品の原料である上記の熱可塑性エラストマー組成物に架橋助剤を添加してもよい。

添加量は、上記エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)と、上記結晶性ポリエチレン系樹脂(2)および上記共役ジエン系ブロック共重合体(3)との合計を100質量部とした場合に、0.01～10質量部、好ましくは0.1～5質量部である。0.01質量部未満では、更なるゴム弾性改良効果がみられず、一方、10質量部を超えて添加してもゴム弾性改良効果が飽和する。

【0064】

上記の架橋助剤としては、例えば粉末硫黄、コロイド硫黄、沈降硫黄、不溶性硫黄、表

面処理硫黄、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなどの硫黄あるいは硫黄化合物；p-キノンオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンオキシムなどのオキシム化合物；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（PEG#200）ジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（PEG#400）ジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（PEG#600）ジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、トリアリルイソシアヌレート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、N, N'-トリイレンビスマレイミド、無水マレイン酸、ジビニルベンゼン、2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジミド、無水マレイン酸、ジビニルベンゼン、2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジミド、イソシアヌル酸などの多官能性モノマー類、メタクリル酸亜鉛、メタクリル酸マグネシウム、ジメタクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸マグネシウムなどの金属化合物類を挙げることができる。これらの架橋助剤のうち、p, p'-ジベンゾイルキノンオキシム、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼンが好ましい。

上記架橋助剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0065】

架橋助剤は、熱可塑性エラストマー組成物製造時に添加してもよいし、熱可塑性エラストマー組成物製造後に添加してもよい。

添加方法は、熱可塑性エラストマー組成物と架橋助剤を動的熱処理混合してもよいし、熱可塑性エラストマー組成物と単純に混合するだけでもよい。

【0066】

電子線を照射する際には、成形品がチューブ状などの立体形状の場合、回転させながら照射することが好ましい。このように行うことにより、成形品の表面全体に均一に電子線を照射でき、均一に充分に架橋することができる。

シート状、フィルム状のものでは、裏表両面照射することが好ましい。照射は往復して行うこともでき、また、表裏を交互に裏返して、これにより表面に万遍なく、充分に照射することができる。

また、照射は、押出し成形後、連続して照射しても、バッチ式で照射してもよい。

照射前の成形品に、上記のような電子線照射を施すことにより、電子線照射後の成形品の圧縮永久ひずみを電子線照射前より小さくすることができる。

【0067】

また、電子線照射後の本発明の成形品は、シクロヘキサン不溶分が、通常、50～100質量%、好ましくは60～100質量%、さらに好ましくは70～100質量%である。シクロヘキサン不溶分は、成形品を電子線照射することにより、熱可塑性エラストマー組成物中がどの程度架橋しているかを示すバロメーターである。

【0068】

ここで、シクロヘキサン不溶分は、以下のようにして算出した。

本発明の成形品約200mgを秤量して、細かく裁断する。次いで、得られた細片を密閉容器中にて100mlのシクロヘキサンに23℃で48時間浸漬する。次に、この試料を濾紙上に取り出し、真空乾燥機にて105℃で1時間減圧下で乾燥する。この乾燥残渣の質量から、(a)エチレン- α -オレフィン系共重合体(1)、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)、および共役ジエン系ブロック共重合体(3)以外のシクロヘキサン不溶成分(充填剤、顔料など)の質量、および(b)シクロヘキサン浸漬前の試料中の結晶性ポリエチレン系樹脂(2)、共役ジエン系ブロック共重合体(3)の質量を減じた値を、「補正された最終質量(p)」とする。

【0069】

一方、測定前の試料の質量から、(c) エチレン- α -オレフィン系共重合体(1)、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)、および共役ジエン系ブロック共重合体(3)以外のシクロヘキサン可溶成分(例えば鉱物油系軟化剤)の質量、(a) エチレン- α -オレフィン系共重合体(1)、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)、および共役ジエン系ブロック共重合体(3)以外のシクロヘキサン不溶成分(充填剤、顔料など)の質量、および(d) 結晶性ポリエチレン系樹脂(2)、および共役ジエン系ブロック共重合体(3)の質量を減じた値を、「補正された初期質量(q)」とする。

ここに、架橋密度としてのシクロヘキサン不溶解分は、下記式により求められる。

なお、その他の成分として α -オレフィン系重合体樹脂(ポリプロピレンなど)を添加した場合は、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)と同様に扱い計算する。

シクロヘキサン不溶分[質量%] = $\{ \text{補正された最終質量}(p) \} \div \{ \text{補正された初期質量}(q) \} \times 100$

【0070】

電子線照射による架橋後の成形品のシクロヘキサン不溶分が50質量%未満では、電子線照射による架橋が不十分であり、ゴム弾性に劣る。上記シクロヘキサン不溶分は、上記電子線加速電圧(kV)と照射線量(kGy)の積を1,000~2,000,000(kV・kGy)とすることにより、容易に調整することができる。

【0071】

このようにして得られる本発明の成形品は、弾性に優れ、圧縮永久歪みが非常に小さい。

。上記の熱可塑性エラストマー組成物成形品は、ゴム、プラスチック、本発明以外の熱可塑性エラストマー組成物、ガラス、金属、布および木材などと積層、接合などの加工をして加工品とすることができる。

ここで、ゴムとしては、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ニトリルゴムおよびその水添物、アクリルゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、ブチルゴム、天然ゴムなどが挙げられる。

プラスチックとしては、アイオノマー、アミノアクリルアミド重合体、ポリエチレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン、エチレン-塩化ビニル重合体、エチレン-ビニルアルコール重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキシド、エチレン-アクリル酸共重合体、ポリプロピレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、塩素化ポリプロピレン、4-メチルペンテン-1樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、ACS樹脂、AS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂、MBS樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ビニルアルコール樹脂、ビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート樹脂、フッ素樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリアクリル酸エステル、ポリアミド樹脂、ポリウレタン、ポリイミド、ポリ尿素樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、ポリブテン-1、メチルペンテン樹脂、ポリアクリロニトリルなどが挙げられる。

【0072】

熱可塑性エラストマーとしては、塩素化ポリエチレン系熱可塑性エラストマー、シンジオタクチック-1,2ポリブタジエン、単純ブレンド型オレフィン系熱可塑性エラストマー、インプラント型オレフィン系熱可塑性エラストマー、動的架橋型オレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマー、スチレン・ブタジエンゴムの水添物、スチレン・ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ブタジエンゴムの水添物、ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、イソプレンゴムの水添物、イソプレン

ゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、スチレン・イソブレンゴムの水添物、スチレン・イソブレンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の水添物、スチレン・イソブレンブロック共重合体の水添物などが挙げられる。

金属としては、ステンレス、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、亜鉛、鉛、錫や、自動車、船舶、家電製品などで使用されているニッケル-亜鉛合金、鉄-亜鉛合金、鉛-錫合金などの合金類などが挙げられる。

【実施例】

【0073】

以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

[1] 熱可塑性エラストマー組成物成形品の作製

実施例 1

エチレン・ α -オレフィン系共重合体 (1) として、油展エチレン-プロピレン-5-エチリデンノルボルネン共重合ゴム (JSR社製、品名「EP98A」、エチレン含有量79モル%、プロピレン含有量21モル%、ヨウ素化15、パラフィン系オイル75phr油展) を58質量部、結晶性ポリエチレン系樹脂 (2) として、線状低密度ポリエチレン (LLDPE) (日本ポリケム社製、品名「ノバテックLL UF423」、結晶化度40%、DSCによる融点124℃) を21質量部、下記に示す共役ジエン系ブロック共重合体 (3) を21質量部、 α -オレフィン系重合体として結晶性ポリプロピレン (日本ポリケム社製、品名「ノバテックPP BC5CW」、結晶化度70%) を5質量部、および老化防止剤としてテトラエステル型高分子ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (チバスペシャルティケミカルズ社製、品名「イルガノックス1010」) を0.2質量部混合し、10リットル加圧型ニーダー (森山製作所社製) にて、設定温度150℃、練り時間15分、40rpm (ずり速度200/sec) で熔融混練りを行った。得られた熔融塊状態の組成物を、フィーダー-ニーダー (森山製作所社製) にてペレット化することで、目的とする熱可塑性エラストマー組成物を得た。その後、得られた熱可塑性エラストマー組成物を用い、射出成形機 (東芝機械社製、型式「IS-90B」) により厚さ2mm、長さ120mm、幅120mmのシート状の照射前の成形品を作製した。これに、電子線照射装置「日新ハイボルテージ社製、品名「ESP300-60」) 用いて、窒素雰囲気下で電子線照射し、本発明の熱可塑性エラストマー組成物成形品を得た。具体的には、加速電圧300kV、照射線量500kGyの処理をシート両面に行った。

共役ジエン系ブロック共重合体 (3) ;

下記に示す方法で得られたものである。

窒素置換された内容積50リットルの反応容器に、シクロヘキサン (24kg)、テトラヒドロフラン (1g)、1,3-ブタジエン (1200g)、及びn-ブチルリチウム (3.3g) を加え、70℃からの断熱重合を行った。反応完結後、温度を5℃としてテトラヒドロフラン (340g) 及び1,3-ブタジエン (2800g) を添加して断熱重合した。30分後、メチルジクロロシラン (2.3g) を添加し、15分反応を行った。反応が完結したのち、水素ガスを0.4MPa-Gの圧力で供給し、20分間攪拌し、リビングアニオンとして生きているポリマー末端リチウムと反応させ、水素化リチウムとした。

反応溶液を90℃にし、テトラクロロシラン (7.2g) を添加し、約20分間攪拌した後、チタノセン化合物を主体とした水添触媒を加え、水素圧0.8MPaで2時間水添反応を行った。

水素の吸収が終了した時点で、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、次いで反応溶液を水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留により除去することによって、水素添加ジエン系重合体であるA-B-A構造 (Aは1,2-ビニル結合含量の少ないポリブタジエン、Bは1,2-ビニル結合含量の多いポリブタジエン) の水添ブロック重合体を得た。

得られた水添共役ジエン系ブロック共重合体の水添率は99%、重量平均分子量は30万、水添前ポリマーの1段目のポリブタジエンAブロックのビニル結合含量は15%、水添前ポリマーの2段目のポリブタジエンBブロックのビニル結合含量は78%であった。また、水添後ポリマーの230℃、21.2Nで測定したメルトフローレートは2.5g/10minであった。

【0074】

実施例2

架橋助剤としてトリメチロールプロパントリメタクリレート（共栄社化学社製、品名「ライトエステルTMP」）を1質量部加えた他はすべて実施例1と同様に行った。

【0075】

比較例1

電子線照射しない他はすべて実施例1と同様に行った。

【0076】

なお、表1に示す各原料は以下のものである。

エチレン・ α -オレフィン系共重合体（1）；

油展エチレン-プロピレン-5-エチリデンノルボルネン共重合ゴム（JSR社製、品名「EP98A」、エチレン含有量79モル%、プロピレン含有量21モル%、ヨウ素化15、パラフィン系オイル75phr油展）

結晶性ポリエチレン系樹脂（2）；

線状低密度ポリエチレン（LLDPE）（日本ポリケム社製、品名「ノバテックLLUF423」、結晶化度40%、DSCによる融点124℃）

共役ジエン系ブロック共重合体（3）；

実施例1に示した方法で得られた水添共役ジエン系ブロック共重合体。水添率は99%、重量平均分子量は30万、水添前ポリマーの1段目のポリブタジエンAブロックのビニル結合含量は15%、水添前ポリマーの2段目のポリブタジエンBブロックのビニル結合含量は78%であった。また、水添後ポリマーの230℃、21.2Nで測定したメルトフローレートは2.5g/10minであった。

【0077】

その他成分

α -オレフィン系重合体；

結晶性ポリプロピレン（日本ポリケム社製、品名「ノバテックPP BC5CW」、結晶化度70%）

老化防止剤；

テトラエステル型高分子ヒンダードフェノール系酸化防止剤（チバススペシャルティケミカルズ社製、品名「イルガノックス1010」）

架橋助剤；

トリメチロールプロパントリメタクリレート（共栄社化学社製、品名「ライトエステルTMP」）

【0078】

[2] 熱可塑性エラストマー組成物成形品の評価

a) 3次元網目構造の有無の確認

得られた照射前のシート状の熱可塑性エラストマー組成物成形品を、マイクロトームを用いて厚み方向の薄膜片を作製し、次いで、RuO₄などにより染色した後、透過型電子顕微鏡により2,000倍の写真を撮影し、この写真から3次元網目構造の形成の有無を確認した。

【0079】

なお、各測定値は、以下の方法により測定した。

(1) デュロメータA硬度：JIS-K6253に準拠して測定し、柔軟性の指標とした。

(2) 圧縮永久歪み：JIS-K6262に準拠して測定し、ゴム弾性の指標とした。

(3) シクロヘキサン不溶分; 測定法は文中に示した。

(4) 耐油性; JIS K6258 (IRM903油、室温、24時間浸漬) に準ずる方法。

(5) 耐傷付き試験: 親指の爪によってシートの表面を擦り、その傷付き度合いを下記の基準に従い目視により判定した。

○; 傷がつかない,

×; 傷がつく

【0080】

表1の結果より、本発明品である実施例ではいずれも、比較例に比べて圧縮永久歪みが小さく、優れた弾性回復性を備え、耐油性、耐傷付き性に優れ、柔軟性も保った熱可塑性エラストマー組成物成形品が得られている。表1の実施例1~2ではいずれにおいても電子顕微鏡写真で3次元網目構造が確認された。

【0081】

【表1】

| 組成物番号 | | | 実施例 | | 比較例 |
|-------|-------------------------------|--------------------|-----|-----|-----|
| | | | 1 | 2 | 1 |
| 組成 | エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1) | | 58 | 58 | 58 |
| | 結晶性ポリエチレン系樹脂(2) | | 21 | 21 | 21 |
| | ブロック共重合体(3) | | 21 | 21 | 21 |
| | その他 | α -オレフィン重合体 | 5 | 5 | 5 |
| | | 老化防止剤 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | | 架橋助剤 | | 1 | |
| 照射条件 | 加速電圧 | kV | 300 | 300 | 0 |
| | 照射量(片面) | kGy | 500 | 500 | 0 |
| 物性 | JIS-A硬さ | - | 70 | 71 | 72 |
| | 圧縮永久歪み | % | 29 | 24 | 42 |
| | シクロヘキサン不溶分 | % | 95 | 100 | 48 |
| | 耐油性(ΔV) | % | 27 | 22 | 66 |
| | 耐傷付き性 | - | ○ | ○ | × |

【産業上の利用可能性】

【0082】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物成形品は、弾性に優れ、圧縮永久歪みが非常に小さく、優れた弾性回復性、柔軟性、耐傷性、耐油性、外観を備え、以下に示す加工品として好適に用いることができる。

すなわち、自動車のバンパー、外装用モール、ウィンドシール用ガスケット、ドアシール用ガスケット、トランクシール用ガスケット、ルーフサイドレール、エンブレム、インナーパネル、ドアトリム、コンソールボックスなどの内外装表皮材、ウエザーストリップなど、自動車・バイクのシートクッション、耐傷付き性の必要とされるレザーシート、航空機・船舶用のシール材および内外装表皮材、土木・建築用のシール材、内外装表皮材あるいは防水シート材など、一般機械・装置用のシール材など、コンデンサーや弱電部品のパッキン、貯水槽シーラント、燃料電池スタック用シール材、表皮材あるいはハウジングなど、情報機器用ロール、クリーニングブレード、電子部品用フィルム、半導体および液晶表示装置などのフラットパネルディスプレイ(FPD)製造工程の保護フィルム、ハードディスクガスケットなどの電子部品用シール材、写真などの画像保護膜、建材用化粧フィルム、医療用機器部品、電線被覆材、日用雑貨品、キャップ類、各種工業用ホース・チューブ、ベルト、スポーツ用品などの一般加工品に幅広く利用することができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】弾性に優れ、圧縮永久歪みが非常に小さい熱可塑性エラストマー組成物成形品を得る。

【解決手段】エチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)からなるマトリックス中において、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)および共役ジエン系ブロック共重合体(3)が3次元網目構造を形成している熱可塑性エラストマー組成物を主成分とする成形品を電子線照射して得られる熱可塑性エラストマー組成物成形品、およびエチレン・ α -オレフィン系共重合体(1)、結晶性ポリエチレン系樹脂(2)および共役ジエン系ブロック共重合体(3)を混合し、動的熱処理して熱可塑性エラストマー組成物を得、該熱可塑性エラストマー組成物を成形後、電子線照射する熱可塑性エラストマー組成物成形品の製法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 8 6 3 1 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 1 7 8]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 9 月 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号

氏 名

J S R 株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.